

## 第 7 章 水素フリー遠心バレル研磨と電解研磨による水素病フリーの表面処理の発明

前章の結果から我々の研究対象は水素吸蔵と表面酸化作用の問題に移った。その解決方法として、1) 水素フリー遠心バレル研磨に表面酸化作用を付与すること、2) 水素フリー遠心バレル研磨の後定常酸化作用のある化学研磨により遠心バレル研磨による表面欠陥層を除去し、その後電解研磨を行う方法、3) 電解研磨液に定常酸化作用を持たせ、電圧がかからないときでも表面酸化があるようにする方法を試みた[7-1]。ここに上げる方法の内では 3) が最も実用上容易である。しかし、我々は試行錯誤の中で最終的にこの方法の発明に辿りついた訳で、ここではそこに至るまでの試行錯誤的方法についても記述する。この中で得られたデータは、第 8 章で議論する表面欠陥と水素吸蔵を理解するために重要である。

### 7.1 水素フリー遠心バレル研磨への酸化作用付加効果

6.5 節で述べたように機械研磨中の表面酸化は水素吸蔵の低減に有効である。そこで加速空洞に水素フリー遠心バレル研磨する際にオゾンガス或いは酸素ガスを研磨液に溶解して酸化作用を付加し、この後に電解研磨で仕上げることを考えた。

ここで、この方法に対して疑問が生じる。水素フリー遠心バレル研磨中表面を酸化した効果が、引き続き電解研磨の間にも維持されるのであろうか。これを調べるために先ずニオブサンプルにオゾン添加の水素フリー遠心バレル研磨と電解研磨を組合せた処理を施し、水素吸蔵量を調べた。FC-77 にオゾンガスを溶解するために、複数のテストサンプルを投入した L バンド単セル空洞内部の空気を排気した後に、オゾン発生装置からオゾンガスを導入し飽和溶解させた。その際空洞からのアウトガスはパイプ配管を介して大気中に排気した。そして直ちに水素フリー遠心バレル研磨を 4 時間実施した。

遠心バレル研磨前のオゾン置換は以下のように行った。まず GCT メディア（固体）のみを入れた空洞をロータリーポンプにて 1 時間排気することで、メディア表面にトラップされている空気を脱気した後、空洞を 1 気圧の純酸素で満たす。空洞内に FC-77（研磨用液）を加える。ここで市販のオゾナイザーを使って、20 分間 4% のオゾンを含む酸素混合ガスを空洞内に差し込んだステンレスパイプを通して、液体の底からバブリングさせ、FC-77 を含む内部全体に充満させた。表 7-1 に示すように、FC-77 は各種気体を溶解しやすい液体である。

表 7-1. FC-77 及び水の各種気体に対する溶解度

gases	helium	argon	hydrogen	nitrogen	oxygen	carbon dioxide	air	methane
FC-77	0.09	*5.6	1.9	1.6	3.2	80.5	1.9	3.3
water	10	56	15	37	56	214	41	80

25 での値。ただし、\*印は 0 での値。

オゾン / 酸素置換後直ちに遠心バレル研磨を行った。研磨条件は回転速度：160rpm、GCT メディア：2150g、FC-77：850cc で、研磨時間は 4 時間であった。この遠心バレル研磨を行ったテストサンプルに種々の研磨量に相当する電解研磨を施し、その各々の水素濃度を測定した。尚、この試験に使ったニオブサンプルは東京電解製 RRR=200、厚み 2.5mm、幅 1.0mm、長さ 147mm であり、アニールして水素を脱ガスしたものをを用いた。

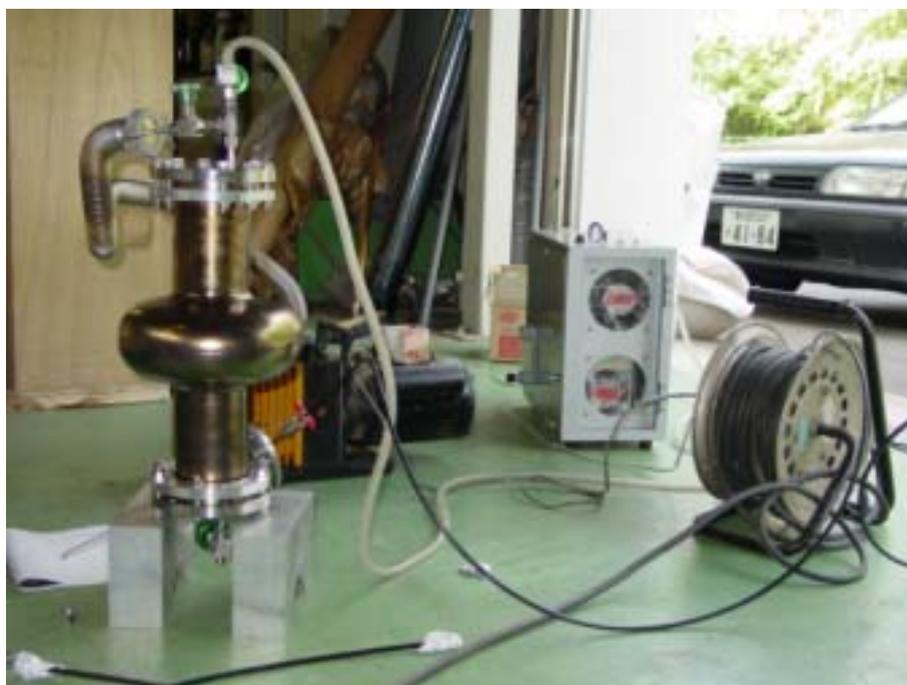


図 7-1. オゾンガスの空洞への導入の様子

水素濃度の分析結果を図 7-2 に示す。図中の が酸化作用を付加した水素フリー遠心バレル研磨後に電解研磨を行った結果である。少量電解研磨では明らかな水素吸蔵が観察させるが、この水素は電解研磨で 30 40mm 研磨すれば除去された。しかし、それ以上の多量電解研磨では次第に吸蔵水素が増加し始めた。 は比較のために機械研磨を行わずにアニール後に連続電解研磨を行った場合である。これまでの結果では、連続電解研磨での水素吸蔵は起こらなかったが、この結果では以前の 10 倍の感度の 1mm 厚のテストサンプルを

用いたため研磨量の増加と共に水素濃度が増える傾向が観察された。連続電解研磨といえども我々がまだ把握仕切れていない水素吸蔵の要因があることを示唆している。しかし、ここでは電解研磨量 50mm での水素吸蔵量は両者ほぼ同じであることから、この新しい方法を空洞に適用することにした。

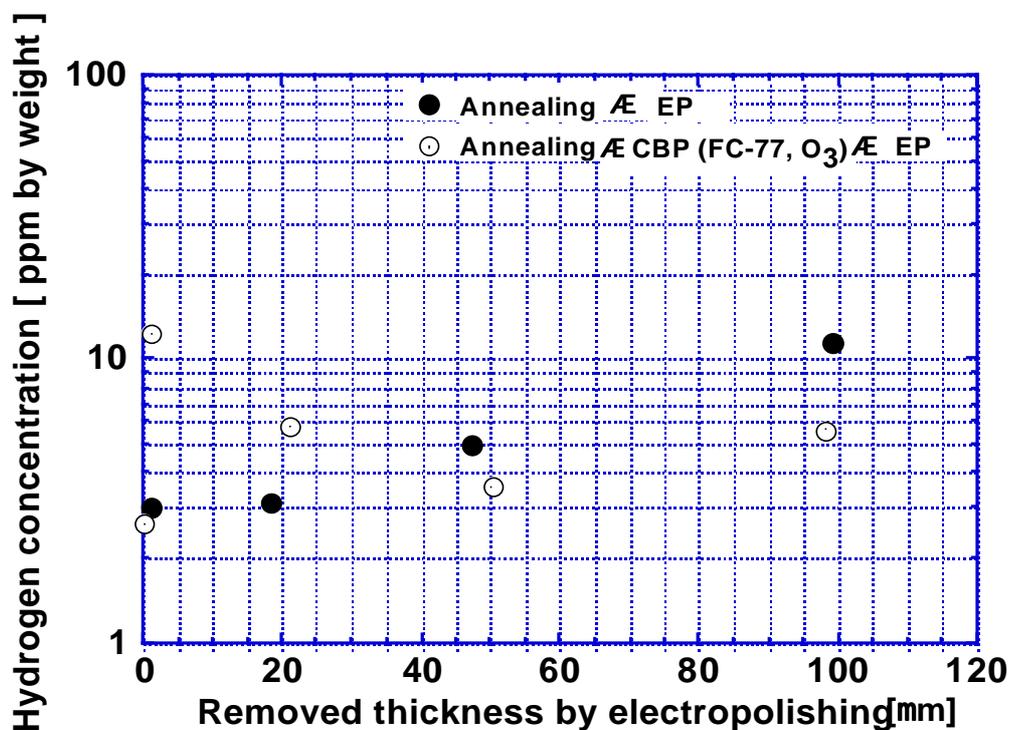


図 7-2 . 酸化作用を付加した水素フリー遠心バレル研磨 + 電解研磨での水素吸蔵

## 7.2 酸化作用付加効果と水素病

我々の複数の L-バンド単セル空洞の試験では、図 7-2 の に対応する処理（機械研磨の無い状態でのアニール + 電解研磨）では水素病が発現しないことが確認されている。従って、酸化作用を付与した水素フリー機械研磨 + 電解研磨 50mm の処理では水素病が起こらないことを期待した。この処理を施した L バンド単セル空洞の性能測定を行った。結果は図 7-3 に示すようにサンプル試験の結果からの予想に反して著しい水素病の発現であった。

ここで、空洞についての試験では循環させる電解研磨液の汚染を抑えるために、水素フリー遠心バレル研磨後にプレ電解研磨（機械研磨で埋め込まれた砥粒を除去するために研磨液を循環させないで行う 1~2 $\mu$ m の少量電解研磨）を行い、一旦この予備研磨液を廃棄した後、新しい研磨液を使った連続電解研磨を行った。このプレ電

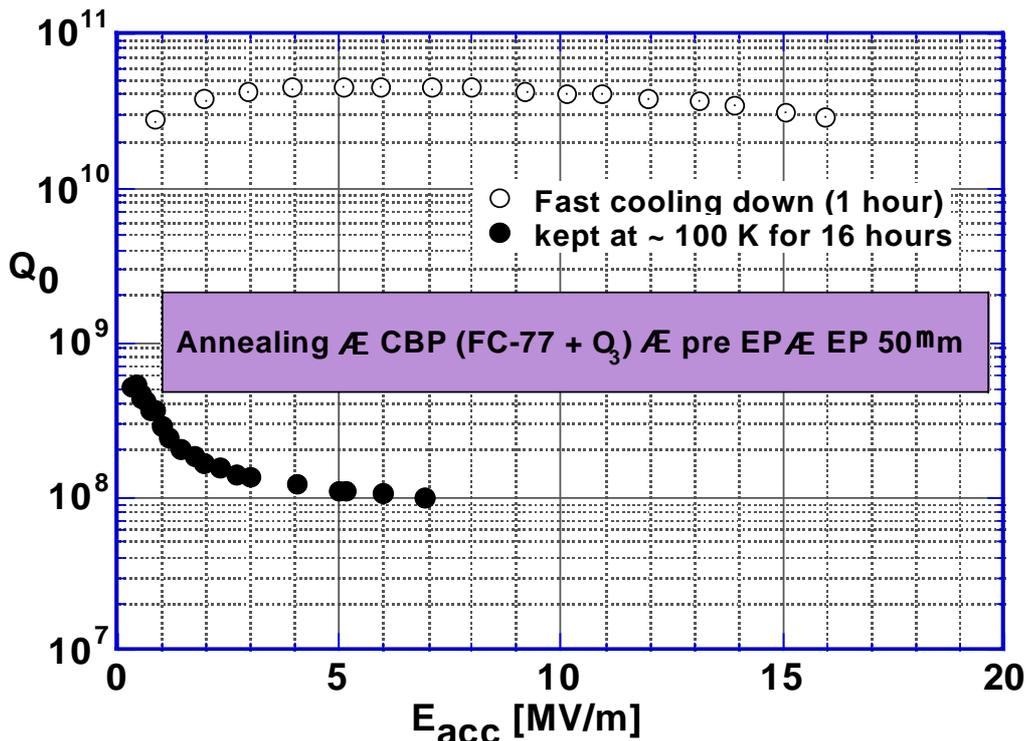


図 7-3 . 酸化作用を付加した水素フリー遠心バレル研磨 + 電解研磨による水素病試験結果

電解研磨の工程の詳細は以下の通りである。

- (1) 電解研磨液注入。空洞にとっては 1、2 分非加電状態で研磨液に接触する期間がある。研磨液が空洞中央の陰極（純アルミパイプ）に到達するまでは通電が起きないためである。
- (2) 2～3 分間通電して研磨を進行させる。液温センサー表示が 36 に到達した時点で通電停止するが、液温はその後 2～3 は上昇する。
- (3) 非通電期間を 16～20 分とり、空洞に水をかけて液が 30 程度に冷えるのを待つ。
- (4) 2～3 分間通電して研磨を進行させる。（2）同様に液温センサー表示が 36 に到達した時点で通電停止する。
- (5) 水洗準備。通電終了後に、水洗開始（空洞内への超純水導入）までの各種作業手順のため（1）同様の非通電のままの研磨液との接触時間が 10～15 分程度ある。

上記の空洞のテストについては、この電圧の印加されない状態での電解研磨液との接触で水素吸蔵が起った可能性が疑われた。これは 5 章に述べた通り電解研磨中の電圧の印加がニオブ（陽極）への水

素吸蔵を防ぐ事が知られているからである。

### 7.3 プレ電解研磨中に起こる水素吸蔵の調査

図 7-3 の水素病は予備電解研磨工程にあるのではないかと推察された。そこで、水素フリ - 遠心バレル研磨 (4 時間) を施したニオブサンプルにこのプレ電解研磨を模擬した処理を施し水素吸蔵量を調査した。プレ電解研磨の模擬として以下の表面処理を行った。電解研磨液温度が 30 と 37 の 2 つの場合について実施した。

- 1) テストサンプルを 2 分間通電せずに電解研磨液中に浸漬
- 2) 1.5 分間通電
- 3) テストサンプルを 20 分間通電せずに電解研磨液中に浸漬
- 4) 1.5 分間通電
- 5) テストサンプルを 15 分間通電せずに電解研磨液中に浸漬

尚、ここで通電時間が空洞の場合での時間よりも短いのは、空洞についての処理をする場合には研磨液面が空洞の約 6 割の高さである (図 1-5 参照) ことを考慮したためである。

上記の通り処理したニオブサンプルの水素分析を行った。結果を表 7-2 に示す。遠心バレル研磨後の予備電解研磨工程で特に液温度が高いと顕著な水素吸蔵が起ることが確認された。尚、ここで使用したニオブサンプルは東京電解製、RRR=350、幅 1.0mm、厚み 2.5mm、長さ 100mm であった。

表 7-2. テストサンプルの水素吸蔵

研磨液温度 [ ]	水素濃度 [ ppm ]
30	5.8 ± 0.6
37	16.7 ± 3.4

### 7.4 電解研磨への定常酸化作用の付加

6.6 節と 6.8 節に述べたように水素フリー - 遠心バレル研磨と電解研磨の組合せでは水素吸蔵が確認されたが、電解研磨を化学研磨に置き換えると水素吸蔵を阻止できた。プレ電解研磨での水素吸蔵が明らかになった今、再び化学研磨と電解研磨で何故このような差が出たのか考える。遠心バレル研磨上がりの研磨キズを多く持った表面では、水素吸蔵が非常に起こり易くなっていると推察される。化学研磨では定常酸化作用があるためにそうしたキズの多い表面でも水

素吸蔵が起こる前に酸化膜が出来、水素が侵入できないために水素吸蔵が阻止できたのではないかと考えられる。もしもこの考えが正しければ、電解研磨液にも定常酸化作用を加えれば良い。ただしここで注意すべきことは、超伝導空洞の高電界性を保証するためには、この定常酸化性添加によって起こる化学研磨作用が電解研磨作用に比べて非常に小さな物でなければならないことである。いわば、水素病にとって定常酸化作用が“ワクチン”的でなければならない。ここに、そのような小さな定常酸化作用が果たして水素病を阻止出来るのかという疑問が発生する。

電解研磨液に定常酸化作用を付与する方法として、電解研磨液への酸化剤の添加が簡単であろう。酸化剤の候補として色々な方法が考えられる。オゾンガスを溶解する、過酸化水素水を添加する、化学研磨液で実績のある硝酸を添加する等。ここではその内最も簡単と思われる硝酸(61%)添加を試みた。

電解研磨液に添加する硝酸濃度は、以下の通りサンプル試験により決定した。電解研磨液に硝酸を添加してテストサンプルの浸漬試験を行った。通常我々の用いる化学研磨液の硝酸濃度は重量比で61%である。1:1:1の通常の化学研磨液の場合、常温では研磨速度は約8 $\mu$ m/分である。硝酸1.83%(61%硝酸を体積比3%)とした電解研磨液に、電圧を印加せずに1時間テストサンプルを浸漬した。サンプルの研磨量は68 $\mu$ mであった。硝酸濃度を約十分の一に減らし1500ppm(61%硝酸を体積比0.25%となるよう添加した)にした電解研磨液に2時間テストサンプルを浸漬した場合、研磨量は1 $\mu$ mであった。後者の研磨液を用いた2時間の電解研磨での研磨量は約80 $\mu$ mであった。化学研磨作用が原因で除去された1 $\mu$ mは電解研磨による80 $\mu$ mに対して充分小さい。また、アニールで水素を脱ガスしたテストサンプルをこの0.25%の硝酸を加えた電解研磨液で100 $\mu$ m電解研磨したところ、通電量に対する研磨量は通常の電解研磨の場合と変らなかった。従ってこの場合の化学研磨反応は電解研磨反応に比較し無視できる程度と考え、硝酸濃度を1500ppmから始めた。

硝酸添加量として電解研磨液4 $\ell$ に対して61%硝酸10cc(1500ppm)、1cc(150ppm)、0.1cc(15ppm)の3つの場合をニオブサンプルでテストした。アニールにて水素を脱ガスしたニオブサンプルを水素フリ-遠心バレル研磨(4時間)し、それぞれの研磨液で電解研磨を片面あたり100 $\mu$ m程度行い、水素濃度を測定した。尚、ここで使用したニオブサンプルは東京電解製、RRR=350、幅1.0mm、

厚み 2.5mm、長さ 100mm であった。分析結果を表 7-3 に示す。驚いたことにそうした極微量の硝酸添加でも著しい水素吸蔵阻止効果があることが確認された。

表 7-3 . 水素フリー遠心バレル研磨 + 硝酸添加電解研磨での水素吸蔵（硝酸濃度は 60%の液での濃度）

電解研磨液中の硝酸濃度 [ ppm ]	テストサンプル水素濃度 [ ppm ]	電解研磨量 [ μm ]
1500	0.5 ± 0.3	100
150	1.0 ± 0.4	100
15	1.7 ± 0.2	110

実際の空洞処理では電解研磨システムを汚さないためにプレ電解研磨が遠心バレル研磨後に電解研磨の前工程として必須である。前述の通りこの予備電解研磨では機械研磨キズの多い状態で電圧が印加されずに空洞内面が研磨液に接する時間がある。そこでこの予備電解研磨についても水素濃度の測定を行った。結果を表 7-4 に示す。ここで、サンプルの予備電解研磨試験では研磨量が少ないため、硝酸を添加しながら濃度の少ないものから順に研磨液を交換せずに研磨した。表 7-4 の結果より、水素吸蔵を阻止するために加える硝酸濃度は 150ppm では不足であり、1500ppm では充分であることが分かった。

表 7-4 . 水素フリー遠心バレル研磨 + 硝酸添加予備電解研磨での水素吸蔵

電解研磨液中の硝酸 [ ppm ]	テストサンプル水素濃度 [ ppm ]
0	8.6 ± 1.2
15	15.4 ± 1.3
150	27.0 ± 9.8
1500	2.8 ± 1.8

## 7.5 機械研磨と組合せても水素病を起さない電解研磨法の発見

前節の結果より、電解研磨液の硝酸濃度を 1500ppm とし、実験を行った。先ずはこの液による電解研磨で問題が出ないか確認するために、アニールにより水素を脱ガスした空洞に水素フリー遠心バレル研磨(4 時間)を施し、次にこの機械研磨面を少量の化学研磨で清

浄にした後、硝酸 1500ppm とした電解研磨液を用いて 50  $\mu\text{m}$  の電解研磨を行った。この空洞について加速性能を測定した。結果を図 7-4 に示す。電解研磨に定常的酸化作用を付加することで特に性能劣化は確認されなかったが、残念ながら 20MV/m 付近より Q 値の

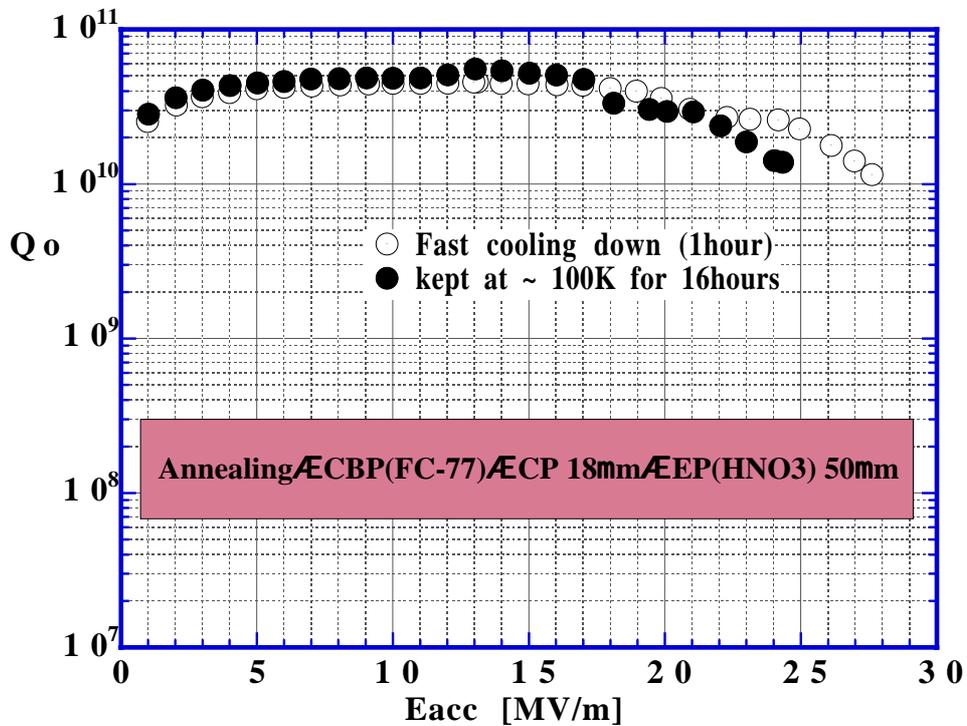


図 7-4. 少量の硝酸を加えた電解研磨による水素病試験結果



図 7-5. 硝酸 1500ppm で 50  $\mu\text{m}$  電解研磨した空洞内面

落ち (Q スロープ) が観察された。これは化学研磨で仕上げた空洞でよく見られる現象である。また、性能測定後の空洞内面には化学研磨した場合と同様の粒界模様が観察された(図 7-5 のセル内面)。硝酸 1500ppm の電解研磨液による電解研磨では化学研磨と同程度に性能が制限されてしまうことが分かった。

ここで、砥粒除去に化学研磨を使ったのでは硝酸添加の水素病防止効果が明確ではない。そこで、プレ電解研磨に硝酸を添加した電解研磨を行い、仕上げ研磨は硝酸を添加しない従来の電解研磨とする実験に切替えた。硝酸濃度を 1500ppm としたプレ電解研磨の後に通常の研磨液で 50  $\mu\text{m}$  電解研磨した空洞の性能測定を行った。結果を図 7-6 に示す。水素病は発現せず、硝酸の少量添加で水素病を防止できることが実証された。

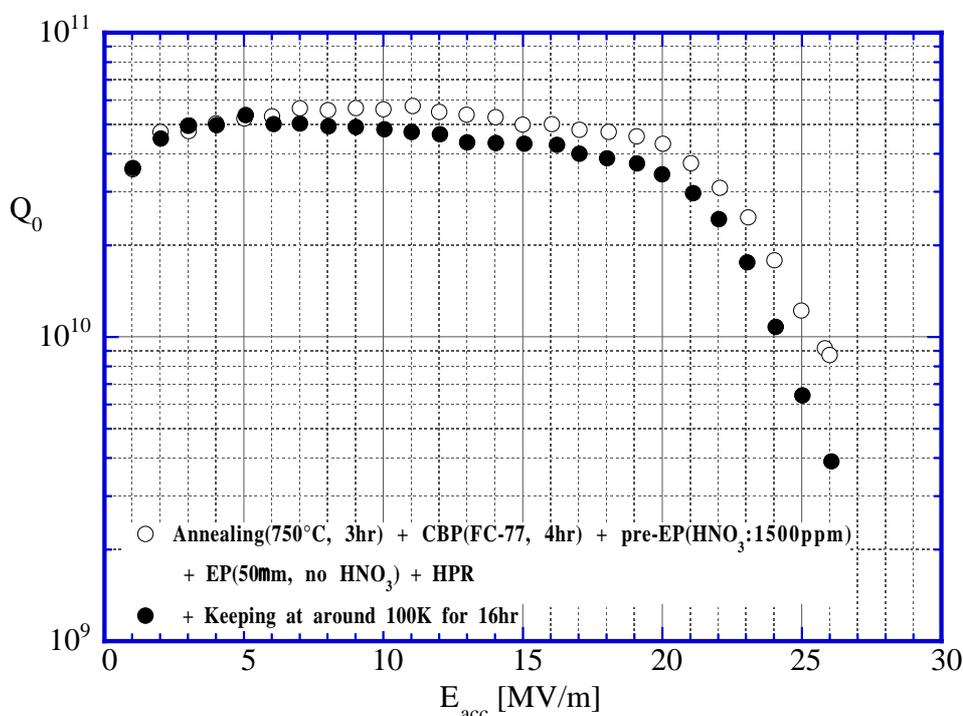


図 7-6. 硝酸を加えたプレ電解研磨と電解研磨による水素病試験結果

しかし、水素病は起らなかったものの加速電界が 26MV/m に制限され電解研磨で仕上げた空洞としては加速性能が悪かった。

遠心バレル研磨を行った面粗度は通常バレル研磨面の値の倍程度で、GCT を用いた場合には前出の通り Rz で約 10  $\mu\text{m}$  である。従来のバレル研磨の場合にはこの研磨メディアの使用でも 30MV/m が達成されたが、この場合のバレル研磨面粗度は 5  $\mu\text{m}$  程度である。

先の測定で加速電界が 26MV/m に制限された原因が研磨面粗度が大きいことではないかと考え、電解研磨を 100  $\mu\text{m}$  追加し再度空洞性

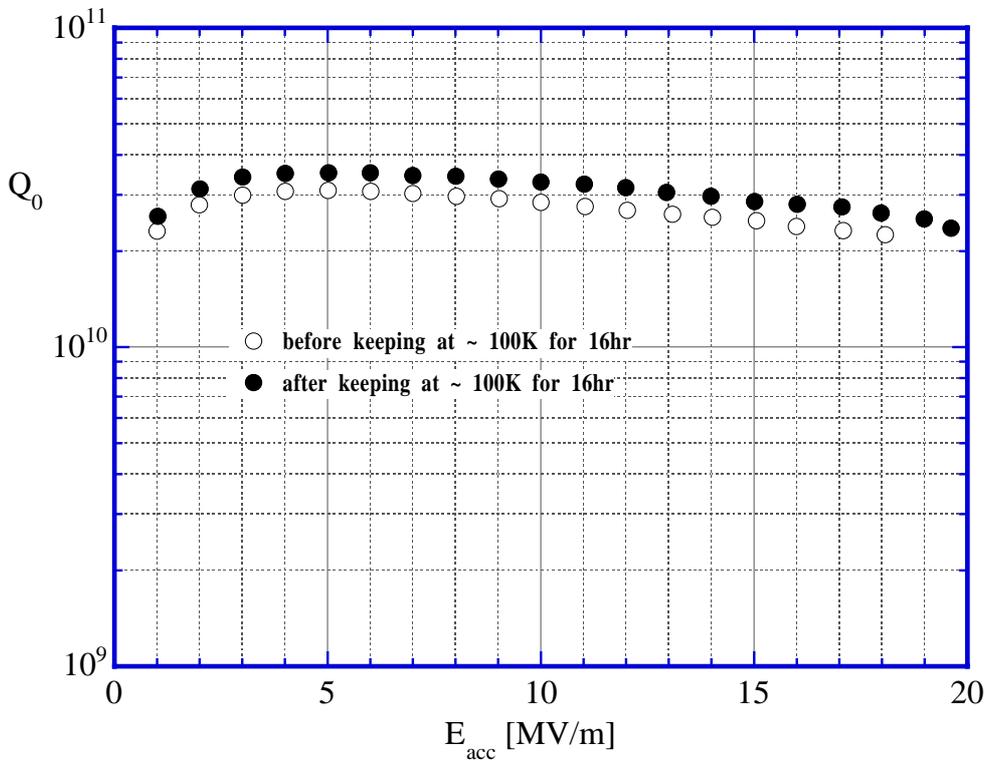


図 7-7. 電解研磨 100  $\mu\text{m}$  追加による空洞性能測定結果

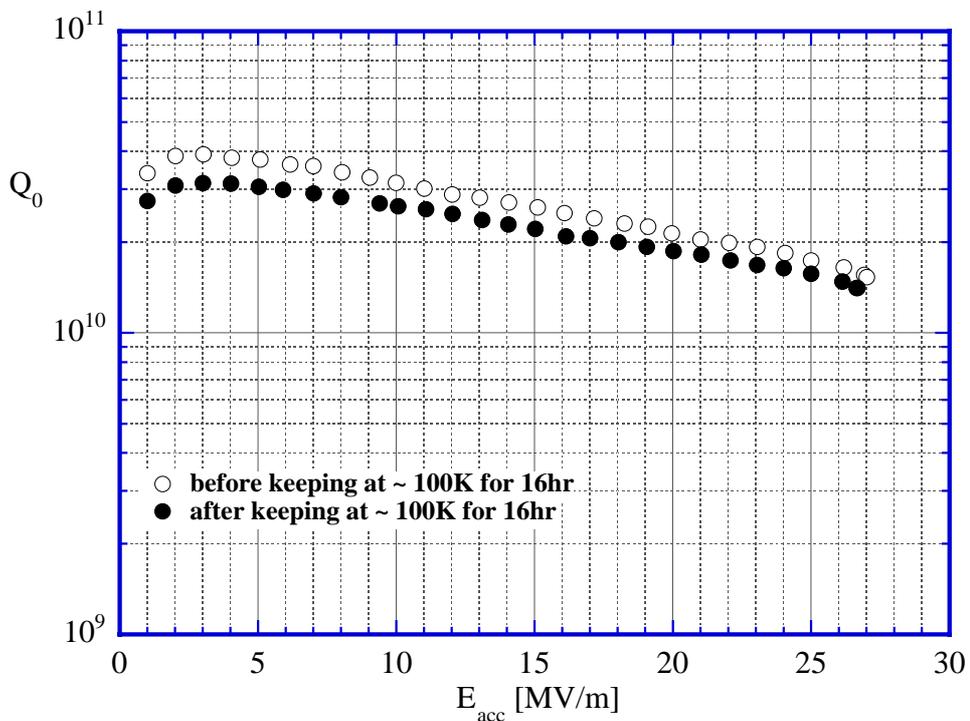


図 7-8. 更に電解研磨 30  $\mu\text{m}$  追加による空洞性能測定結果

能測定を行った。しかし電解研磨時に研磨液温を下げるためのチラーが不調となり研磨液温度が上限としている 35 を越えて上昇し、液温を下げるために空洞外側から水冷したため赤道付近の電流密度が適正值より低くなり、赤道部内面を荒らしてしまった。この結果、空洞性能は図 7-7 の通りで悪かった。この面を改善するために更に電解研磨 30  $\mu\text{m}$  を追加し再度性能測定を行った結果が図 7-8 である。加速電界は 27MV/m に伸びたが 30MV/m には到達しなかった。これは 100  $\mu\text{m}$  電解研磨した際に面が荒れた影響が残ってしまったためと思われる。

### 7.6 研磨面粗度の空洞性能への影響

遠心バレル研磨の際に仕上げ研磨を追加し研磨面粗度を小さくすれば空洞性能が向上するか調べた。始めにテストサンプルで研磨面粗度を調査した。粗研磨用メディア GCT で 4 時間遠心バレル研磨した場合、これに仕上げ研磨用メディア FT で 1 時間の遠心バレル研磨を追加した場合の双方について、電解研磨量に対する面粗度の推移を調べた。結果を図 7-9 に示す。電界研磨前の面粗度は、粗研磨のみの場合 Rz で 10.8  $\mu\text{m}$  であったが、FT での仕上げ研磨を追加したところ 6.1  $\mu\text{m}$  に減少した。しかしこれは研磨面への砥粒の埋

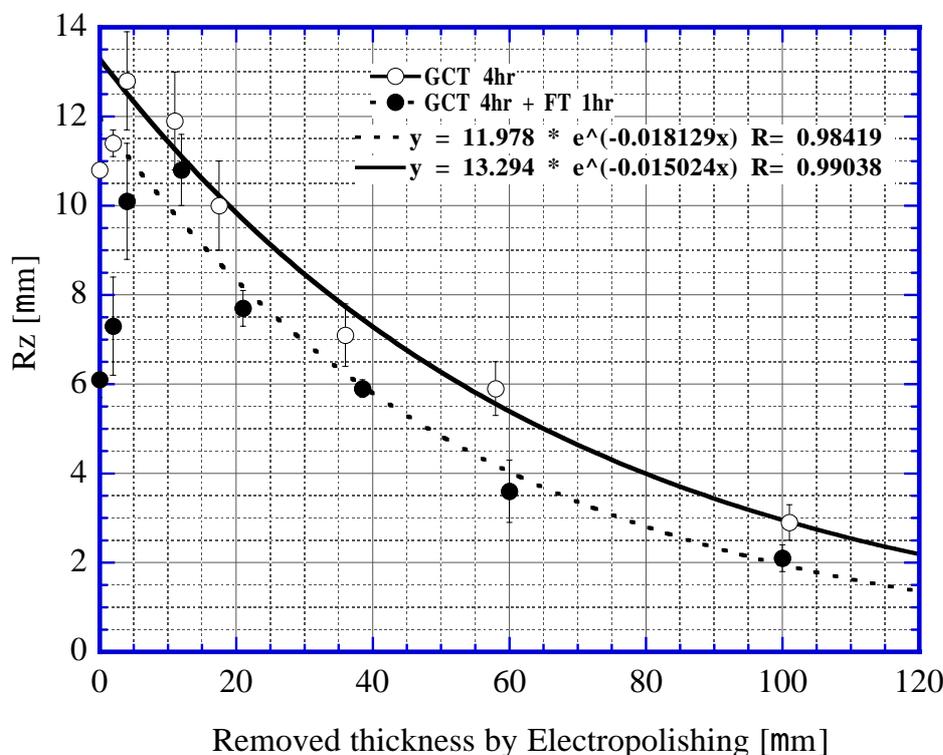


図 7-9. 仕上げ遠心バレル研磨の電解研磨面粗度への影響

め込みのために実際以上に滑らかに見えたためである。12  $\mu\text{m}$  電解研磨した後の表面粗度は仕上げ遠心バレル研磨をしなかった場合 11.9  $\mu\text{m}$ 、した場合には 10.8  $\mu\text{m}$  であり、その差は約 1  $\mu\text{m}$  に小さくなった。その後合計 100  $\mu\text{m}$  まで電解研磨を実施したが、この研磨面粗度の差は変らなかった。電解研磨 100  $\mu\text{m}$  を施した後の研磨面粗度は仕上げ遠心バレル研磨をしなかった場合 2.9  $\mu\text{m}$ 、した場合には 2.1  $\mu\text{m}$  であった。

空洞の表面処理に FT を用いた仕上げ研磨 1 時間を追加し、硝酸 1500ppm のプレ電解研磨、50  $\mu\text{m}$  の通常研磨液での電解研磨、超純水高圧洗浄で仕上げ性能を測定した。結果を図 7-10 に示す。水素病は起こらず、30MV/m の高電界が達成された。サンプルでの粗さ評価からすると、この場合の空洞内面粗度は 5  $\mu\text{m}$  程度、先の仕上げ遠心バレル研磨をしなかった場合には 6  $\mu\text{m}$  程度である。

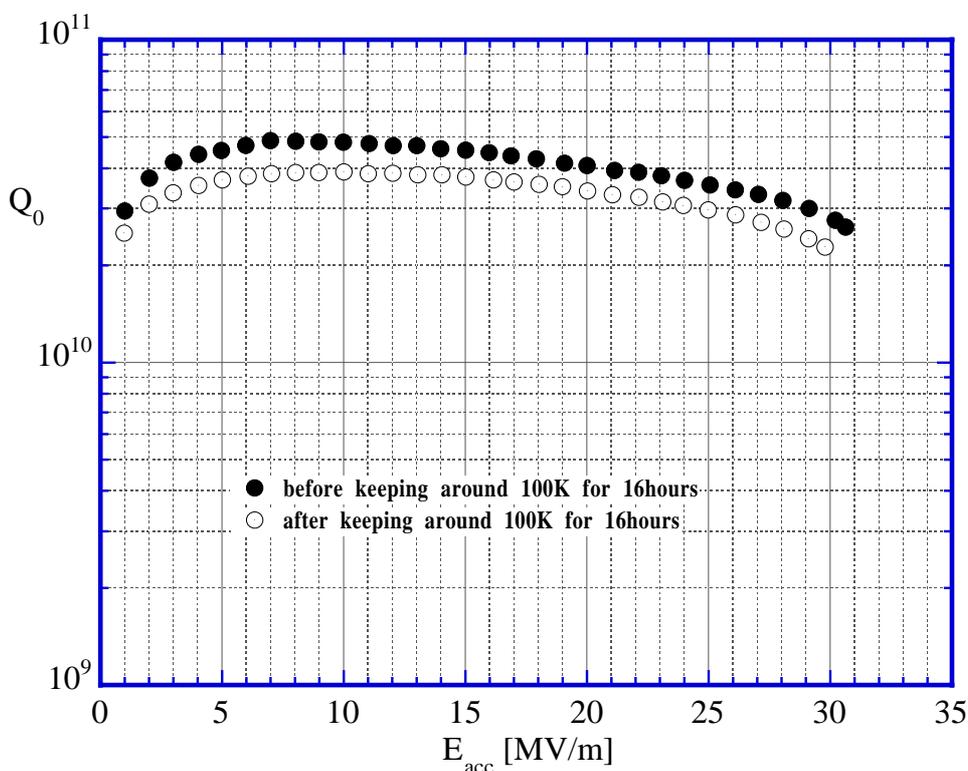


図 7-10. 仕上げ遠心バレル研磨を追加した空洞性能

ここで、何故研磨面粗度が大きいと空洞性能が下がるのであろうか。これは研磨面粗度が大きいと局所的に表面磁場が強くなり臨界磁場に達して超伝導状態がこわれて常伝導になるためと考えられ、コーネル大学と DESY の共同研究でシミュレーションが行なわれている [7-2]。また最近このようなフィールドエンハンスメント説による空洞性能解析が行なわれている[7-3]。

以上をまとめるとプレ電解研磨液への少量の硝酸添加により水素病を克服できた。また、仕上げ遠心バレル研磨を追加することで高電界を達成できた。ただし、仕上げ遠心バレル研磨については改良の余地があると思われる。

## 参考文献

- [7-1] T. Higuchi and K. Saito, "HYDROGEN ABSORPTION IN ELECTROPOLISHING OF NIOBIUM", AIP CONFERENCE SERIES, Proc. of the International Workshop on Hydrogen in Materials and Vacuum Systems, to be published (2002)
  
- [7-2] J. Knobloch, et al., "High-Field Q Slope in Superconducting Cavities Due to Magnetic Field Enhancement at Grain Boundaries", Proceedings of the 9<sup>th</sup> Workshop on RF Superconductivity, 77-91 (1999)
  
- [7-3] K. Saito, "DEVELOPMENT OF ELECTROPOLISHING TECHNOLOGY FOR SUPERCONDUCTING CAVITIES", Proceedings of Particle Accelerator Conference, to be published (2003)